

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014312984 **Image available**
WPI Acc No: 2002-133686/ 200218
XRAM Acc No: C02-041150
XRPX Acc No: N02-101094

Ceramic dielectric film formation method for electromechanical transducer, involves setting mean particle diameter of ceramic powder for forming ceramic dielectric film in predetermined range

Patent Assignee: KEIZAI SANGYOSHO SANGYO GIJUTSU SOGO KEN (KEIZ-N); RICOH KK (RICO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001152360	A	20010605	JP 99334186	A	19991125	200218 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99334186 A 19991125

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001152360	A	17	C23C-024/00	

Abstract (Basic): **JP 2001152360 A**

NOVELTY - Mean particle diameter of ceramic powder required for forming a ceramic dielectric film on a specific surface area of 1-10 m²/gm of the substrate is set to 0.1-2 μm or 0.08-1.2 μm. Pressure of aerosol formation chamber (30) for forming aerosol containing ceramic dielectric for film formation, is set in the range of 100-760 Torr.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (a) Laminated structure of ceramic dielectric film;
- (b) Electromechanical transducer

USE - For electromechanical transducer (claimed).

ADVANTAGE - Stabilizes film quality and attains optimization of various film forming conditions. Improves adhesion strength of film on the substrate and improves gas deposition reproducibility, increases film forming reliability and efficiently suppresses blast effect and reduces the size of electromechanical transducer.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the gas deposition apparatus. (Drawing includes non-English language text).

Aerosol formation chamber (30)

pp; 17 DwgNo 1/10

Title Terms: CERAMIC; DIELECTRIC; FILM; FORMATION; METHOD;
ELECTROMECHANICAL; TRANSDUCER; SET; MEAN; PARTICLE; DIAMETER; CERAMIC;
POWDER; FORMING; CERAMIC; DIELECTRIC; FILM; PREDETERMINED; RANGE

Derwent Class: L03; M13; V06

International Patent Class (Main): C23C-024/00

International Patent Class (Additional): H01L-041/09

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-D04D; M13-H04

Manual Codes (EPI/S-X): V06-L01A; V06-M06D; V06-M11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-152360

(P2001-152360A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 2 3 C 24/00

C 2 3 C 24/00

4 K 0 4 4

H 0 1 L 41/09

H 0 1 L 41/08

C

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-334186

(22)出願日 平成11年11月25日(1999.11.25)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74)上記1名の代理人 100079843

弁理士 高野 明近 (外2名)

(71)出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100079843

弁理士 高野 明近 (外2名)

(72)発明者 秋山 善一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

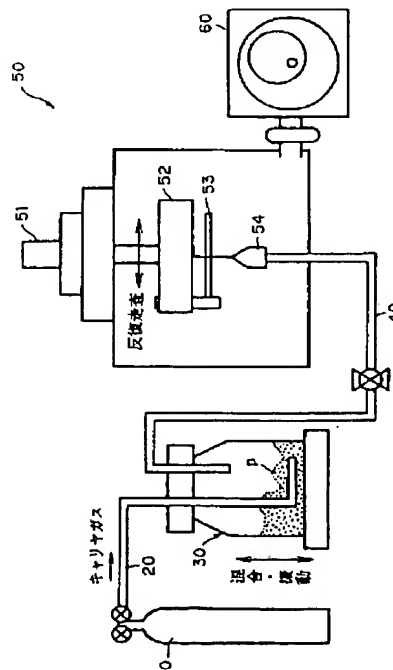
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックス誘電体膜の形成方法、セラミックス誘電体膜/基板の積層構造体、及び電気-機械変換素子

(57)【要約】

【課題】 超微粒子をノズルを介して基板に噴射させて膜を形成するガスデポジション法において、各種成膜条件の最適化を図ることにより、安定した膜質を提供する。

【解決手段】 ガスデポジション法における膜体積原理を解明し、各工程における成膜条件を抽出してその最適化を行った。ガスデポジション法は、真空槽50の内部でセラミックス粉体を含むエアロゾルをノズル54から噴射させ、マスク53のパターン開口を通して基板ホルダ52に保持された基板に対して膜形成を行うもので、本願では、各工程の最適化条件として、セラミックス粉体の形状特性、エアロゾル形成室30における圧力及び配管構成、成膜室におけるエアロゾルの噴射速度、成膜室50における圧力、成膜用の基板の素材と基板温度、基板厚さ、形成する膜の膜圧、セラミックス粉体の素材、膜形成したセラミックス膜への後処理条件等を抽出し、各条件において最適範囲を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体として、比表面積が $1.0 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または光散乱法より求められる平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、または走査型電子顕微鏡観察により求められる平均粒径が $0.08 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の値を有するセラミックス粉体を用いることを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項2】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体を含んだエアロゾルを形成するためのエアロゾル形成室の圧力を $100 \sim 760 \text{ Torr}$ ($1.33322 \times 10^4 \sim 1.0132472 \times 10^5 \text{ Pa}$) の範囲にて制御し、振動攪拌及びキャリアガスの導入により前記エアロゾルを形成することを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項3】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体を含んだエアロゾルを形成するためのエアロゾル形成室のキャリアガス導入孔を、該エアロゾル形成室に導入したセラミックス誘電体に埋没せしめ、かつ振動攪拌により形成されるエアロゾルを取り出す取り出し管の先端と該セラミックス誘電体の表面との距離が $5 \sim 100 \text{ mm}$ となるように設定した状態で前記エアロゾルを形成することを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項4】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、ノズル孔からセラミックス誘電体を含むエアロゾルを噴射し、かつ前記セラミックス誘電体の噴射速度を $50 \sim 450 \text{ m/s}$ の速度範囲で制御して、該セラミックス誘電体により成膜用基板上に膜形成を行うことを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項5】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜室の圧力を $0.1 \sim 80 \text{ Torr}$ ($1.33322 \times 10^4 \sim 1.066576 \times 10^5 \text{ Pa}$) の範囲に設定した状態で、セラミックス誘電体により成膜用基板上に膜形成することを特徴とするセラミックス誘電体膜形成方法。

【請求項6】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として金属材料からなる金属基板を用い、膜形成時の基板温度を室温 $\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項7】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として電極膜を堆積したSi基板を用い、膜形成時の基板温度を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴とするセラミックス誘電体膜形成方法。

【請求項8】 基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として電極膜を堆積したセラミックス基板を用い、膜形成時の基板温度を室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、セラミックス誘電体膜の膜厚を $2 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲とすることを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、前記セラミックス誘電体として、その組成に鉛を含む圧電セラミックス材料を用いることを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項11】 請求項10に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、成膜用基板上に形成した前記圧電セラミックスの膜に、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲にて熱処理を施すことを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項12】 請求項10または11に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、前記圧電セラミックスの膜上に電極膜を配置し、 $40 \sim 100 \text{ kV/cm}$ の直流電界にて分極処理を施すことを特徴とするセラミックス誘電体膜の形成方法。

【請求項13】 請求項6及び9ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体であって、前記金属基板として、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲の厚さの金属基板を用いることを特徴とするセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体。

【請求項14】 請求項7及び9ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体であって、前記Si基板の膜堆積面の裏面側より、該Si基板に対し部分的にエッチング処理を施してなることを特徴とするセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体。

【請求項15】 請求項8ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体であって、前記セラミックス基板として、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲の厚さのセラミックス基板を用いることを特徴とするセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体。

【請求項16】 請求項13ないし15のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体からなる電気-機械変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミックス誘電体膜の製造方法、セラミックス誘電体膜/成膜用基板の

積層構造体、及び電気-機械変換素子に関し、より詳細にはガスデポジション法によるセラミックス（主に誘電体セラミックス、圧電セラミックス）の膜形成技術に関し、主にSi基板上に形成される誘電体セラミックス厚膜、圧電セラミックス厚膜が形成された、基板材料を所望する形状に加工することでなるアクチュエータ、もしくはセンサ等に応用可能な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】ガスデポジション法は、例えば、特許第1660799号に記されている超微粒子を用いた膜形成法であって、真空蒸着法と同様に金属加熱源および真空容器を配置させ、金属蒸気から超微粒子を形成し、この超微粒子からなる膜を形成する方法である。この様なガスデポジション法による金属膜の形成はNi、Cuなどの配線材料で実用化され、具体的には各種プリント配線基板の断線修復や半導体装置における表面実装用パッド電極の形成などに適用されている。

【0003】一方、金属材料とは異なり酸化物セラミックス材料の超微粒子を用いた膜形成も提案されている。例えば、特開平3-93606号公報には、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-Oからなる酸化物超伝導厚膜の形成法が示されている。また特開平4-188503号公報では、BaTiO₃セラミックス誘電体厚膜とこの耐圧を確保する為の高分子塗膜の複合膜に関する形成法が記されている。特開平6-93418号公報では、広範な微粒子材料を用い、ガスデポジション法にてパターン化された厚膜を形成する方法が記されている。

【0004】また特開平8-230181号公報、及び特開平8-267763号公報では、ガスデポジション法により鉛系圧電セラミックス素子を形成し、これを用いたインクジェット用プリンターヘッドへの展開が記されている。また特開平9-268378号公報においては、ガスデポジション中の基板装着ステージを稼動させ、簡易に大面積の膜形成を得る作製方法が記されている。また本発明者らにより出願された特開平10-202171号公報においては、超微粒子をノズルから基板に噴射する時の膜堆積によるノズル/膜表面距離関係を一定に保つことで微細形状物を得る作製法及びその装置について開示されている。

【0005】粉体および粉末冶金Vol.42 No.3 (1995) 314においては、強誘電体ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)をNi膜を堆積したSi基板上に室温でガスデポジション成膜し、比誘電率、絶縁抵抗特性を向上させる為の熱処理を施すことが報告されている。またPZT膜はJpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) 1159においてPt膜を堆積したSi基板上に、基板温度700℃にてガスデポジション成膜し、その後900℃程の高温にて熱処理を施し、強誘電ヒステリシス特性や圧電性に起因したインピーダンス共振特性が示されている。

【0006】以上のごとくに、既報告例は多数あるものの、酸化物微粒子を用いたガスデポジション法による膜形成は多数の課題を有し、実用化にいたっていない。すなわち金属超微粒子成膜の工業的成功と比較して、その技術の完成度は低いものである。

【0007】本発明が適用される酸化物超微粒子を用いたガスデポジション法は図1に示す装置により実行される。He、O₂ガスやAir（空気）、またはこれら混合ガスをキャリアガスとして供給するためのガスボンベ10、及びエアロゾル形成室までのガス搬送管20、超微粒子粉体pを入れた容器に加振機構を設置し、固体（超微粒子）気体永久懸濁状態、いわゆるエアロゾルを形成するエアロゾル形成槽30、形成されたエアロゾルを捕獲してノズル54まで搬送する管40、真空排気装置60、その真空排気装置60により減圧状態を形成する真空槽50から構成され、真空槽50には、膜形成基板を移動させるX-Y-Zθステージ51と、基板ホルダ52と、マスクパターン53と、エアロゾルを射出するノズル54とが配されている。

【0008】図10は、従来報告などにより示された条件、または本発明者らの開発初期に見られたガスデポジション法における成膜の不安定性を示すチャートである。これはPZT粉体を用いキャリアガス（搬送気体）流量を変化させた場合の例である。図10に示すものは接触式段差計の測定結果であり、粒子衝突領域での窪みが観察される。流量4SLM時には成膜がなされ、一方図示のごとくの81/minや13.51/minの流量では、基板が衝突粒子によりブラストされ、成膜には至らない事を示している。

【0009】同一粉体を用いても、搬送気体流量のみを変化させただけで、成膜もしくはブラストというような相反する結果が導かれる。この事は、成膜条件の適正化が成されなければ成膜は実行できないことを示す証拠である。そして、安定した成膜を実行するには、用いる粉体の索性、膜堆積に寄与する粉体の分級、ノズル噴射時の粉体速度、及びこれらを実現させる為のエアロゾル形成室及び膜堆積室の圧力、膜堆積させる為の基板種、及び基板種に対応した成膜時の基板温度等の条件の最適化がなされなければ、再現性のある成膜には至らない。

【0010】またセラミックス誘電膜として鉛系圧電セラミックスからなる厚膜を形成する場合、その圧電性発現の為の成膜後の熱処理条件、及び分極条件の適正化が必要になる。さらに付け加えて、従来既報ではこれら詳細な条件の記述は示されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のごとき実情に鑑みてなされたものであり、超微粒子をノズルを介して基板に噴射させて膜を形成するガスデポジション法において、制御しなければならない各種成膜条件の適正化をはかり、この手法による安定した膜質の提供を

はかることを目的とするものである。以下に各請求項に対応した目的を記載する。

【0012】請求項1の発明は、ガスデポジション成膜法にふさわしい微粒子粉体を提供すること、請求項2の発明は、エアロゾル形成室の適正な圧力条件を提供すること、請求項3の発明は、エアロゾル取り出し管の位置の適正な条件を提供すること、請求項4の発明は、ノズル孔から噴射する粒子の適正な速度条件を提供すること、請求項5の発明は、成膜室の適正な圧力条件を提供することを目的とするものである。

【0013】請求項6ないし8の発明は、成膜に用いる基板種と、その基板に依存する成膜温度条件とを提供すること、請求項9の発明は、本発明のガスデポジション成膜法により形成する適正な膜厚範囲を提供すること、請求項10の発明は、本発明のガスデポジション成膜法より形成する誘電体セラミックス膜として鉛系圧電セラミックスを用いること、請求項11の発明は、強誘電性を発現させるための圧電セラミックス膜に対する効果的な熱処理条件を提供すること、請求項12の発明は、圧電セラミックスにおいて、圧電特性を出現させる為の効果的な分極条件を提供することを目的とするものである。

【0014】請求項13の発明は、高効率化を図ったユニモルフ素子としての圧電膜／金属製基板積層構造体を提供すること、請求項14の発明は、最適な加工法により作製された圧電膜／Si基板積層構造体を提供すること、請求項15の発明は、高効率化を図ったユニモルフ素子としての圧電膜／セラミックス製基板積層構造体を提供すること、請求項16の発明は、圧電膜／基板積層構造の電気－機械変換素子を提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体として、比表面積が $1.0 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または光散乱法より求められる平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、または走査型電子顕微鏡観察により求められる平均粒径が $0.08 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の値を有するセラミックス粉体を用いることを特徴としたものである。

【0016】請求項2の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体を含んだエアロゾルを形成するためのエアロゾル形成室の圧力を $1.0 \sim 760 \text{ Torr}$ ($1.33322 \times 10^4 \sim 1.0132472 \times 10^5 \text{ Pa}$)の範囲にて制御し、振動攪拌及びキャリアガスの導入により前記エアロゾルを形成することを特徴としたものである。

【0017】請求項3の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法に

おいて、膜形成を行うセラミックス誘電体を含んだエアロゾルを形成するためのエアロゾル形成室のキャリアガス導入孔を、該エアロゾル形成室に導入したセラミックス誘電体に埋没せしめ、かつ振動攪拌により形成されるエアロゾルを取り出す取り出し管の先端と該セラミックス誘電体の表面との距離が $5 \sim 100 \text{ mm}$ となるように設定した状態で前記エアロゾルを形成することを特徴としたものである。

【0018】請求項4の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、ノズル孔からセラミックス誘電体を含むエアロゾルを噴射し、かつ前記セラミックス誘電体の噴射速度を $50 \sim 450 \text{ m/s}$ の速度範囲で制御して、該セラミックス誘電体により成膜用基板上に膜形成を行うことを特徴としたものである。

【0019】請求項5の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜室の圧力を $0.1 \sim 80 \text{ Torr}$ ($1.33322 \times 10^4 \sim 1.066576 \times 10^5 \text{ Pa}$)の範囲に設定した状態で、セラミックス誘電体により成膜用基板上に膜形成することを特徴としたものである。

【0020】請求項6の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として金属材料からなる金属基板を用い、膜形成時の基板温度を室温 $\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴としたものである。

【0021】請求項7の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として電極膜を堆積したSi基板を用い、膜形成時の基板温度を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴としたものである。

【0022】請求項8の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として電極膜を堆積したセラミックス基板を用い、膜形成時の基板温度を室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴としたものである。

【0023】請求項9の発明は、請求項1ないし8のいずれかの発明において、セラミックス誘電体膜の膜厚を $2 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲とすることを特徴としたものである。

【0024】請求項10の発明は、請求項1ないし9のいずれかの発明において、前記セラミックス誘電体として、その組成に鉛を含む圧電セラミックス材料を用いることを特徴としたものである。

【0025】請求項11の発明は、請求項10の発明において、成膜用基板上に形成した前記圧電セラミックスの膜に、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲にて熱処理を施すことを特徴としたものである。

【0026】請求項12の発明は、請求項10または11の発明において、前記圧電セラミックスの膜上に電極

膜を配置し、 $40\sim 100\text{ kV/cm}$ の直流電界にて分極処理を施すことを特徴としたものである。

【0027】請求項13の発明は、請求項6及び9ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜／成膜用基板の積層構造体であって、前記金属基板として、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の厚さの金属基板を用いることを特徴としたものである。

【0028】請求項14の発明は、請求項7及び9ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜／成膜用基板の積層構造体であって、前記Si基板の膜堆積面の裏面側より、該Si基板に対し部分的にエッチング処理を施してなることを特徴としたものである。

【0029】請求項15の発明は、請求項8ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜／成膜用基板の積層構造体であって、前記セラミックス基板として、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の厚さのセラミックス基板を用いることを特徴としたものである。

【0030】請求項16の発明は、請求項13ないし15のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜／成膜用基板の積層構造体からなる電気－機械変換素子である。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明は酸化物微粒子を用いたガスデポジション法の膜堆積原理の解明を行い、その原理に基づき各工程における条件の抽出を完了した。結果として適正化された条件でのみ再現性の高い膜形成が可能になった。

【0032】（請求項1の発明）比表面積が $1.0\sim 1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、または、光散乱法より求められる平均粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、または、走査型電子顕微鏡観察による平均粒径が $0.08\sim 1.2\mu\text{m}$ の値を有するセラミックス粉体を用いることで、再現性の高い膜形成を行うことができる。例えば、セラミックス粉の比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粉体が降り積もった様な、いわゆる圧粉体しか形成することができず、この圧粉体は容易に剥離することが可能であり、基板に対し強固な接着力を有する緻密な膜形成には至らない。

【0033】一方、比表面積 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい値を有するセラミックス粉体の場合、またはSEM（走査型電子顕微鏡）観察で平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ 以上のセラミックス粉体の場合、または他の計測手法により比較的粗い粒子を用いた場合の成膜においては、ブラスト作用により基板のエッチングが発生し、膜形成には至らない。

【0034】上記の比表面積はBET法により求める。また光散乱法は界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルを添加した $0.2\text{ wt}\%$ 水溶液に粉体を添加し、強力超音波ホモジナイザーにて3分間分散し、市販の計測器（例えば日機装MICROTRA

C-UPA150）を用いて30秒以内に計測を終了させ、データを得る。本発明による光散乱法による平均粒径は、平均体積径を意味する。走査型電子顕微鏡にはFE-SEMを用い、写真倍率20000倍の像を各視野で撮影し、インターセプト法により粒子試料数100個以上の測長を行い、相加平均にて算出する。

【0035】（請求項2の発明）ガスデポジション成膜装置において、エアロゾル形成室の圧力を検出する機構を付与し、この圧力範囲の適正值を求めた。粉体のハンドリングでは配管内の粉体析出による目詰まりが頻繁に発生するが、これは安定したエアロゾル供給、ひいては成膜速度の安定性に影響を及ぼす。ここでは単に、このエアロゾル形成室の圧力をモニタするのみではなく、供給ガス、吸引ガス、及び各々の収支により決定される圧力の特定範囲にて、目詰まりしない圧力領域が存在することが判明した。この限定された圧力内で成膜を実施することで、再現性のある成膜が確保できる。

【0036】エアロゾル形成室の圧力検知手段として、形成室もしくは形成室と真空ポンプ間の配管経路に圧力計を設置する。この時用いる圧力計としては全圧計でダイアフラムの圧力受信部の変形による静電容量の変化により圧力を換算する方式のものが好ましい。圧力が適正值の範囲外である場合、実用的な成膜速度が得られない。

【0037】（請求項3の発明）ガスデポジション成膜装置のエアロゾル形成室にセラミックス粉体を導入して配し、キャリアガス導入孔をこの粉体内に埋設させ、振動攪拌によりエアロゾルを形成する。また形成したエアロゾルを取り出す引出し管が、粉体表面／引出し管孔距離 $5\sim 100\text{ mm}$ の範囲にて設置することにより、分級効果を高め、ガスデポジションに最適な粉体の選別を効率よく実施させる。

【0038】エアロゾル形成室は、外部から粉体の状態が確認できるように、ガラスなどの透明容器とすることが好ましい。この容器の約 $1/3$ 以下の容積で粉体を設置する。キャリアガス導入管としてステンレス製 $1/8\text{ inch}$ の管を用い、その吹き出し口を粉体内に埋設する。またエアロゾル吸入口管としては $1/4\text{ inch}$ の管を用い、その吸入口位置は、粉体面より特定の距離を持つように配置する。また加振手段として偏心カムによる回転運動にて上下振動を発生させ、この振動方向に対して容器を斜めに保持することにより、効率よく粉体の加振を行っても良い。またキャリアガスの吹き出し効果と振動とにより、粉体内での定在波運動が生じる。この運動は粒度分布を持つ粉体の分級に役立つ。さらに吸入口の粉体面からの位置を最適化することにより、効率よく所望する粉体（すなわち成膜に寄与する粉体）を取り出すことが可能になる。

【0039】後述の実施例にて具体例を示すが、上記の吸入口と粉体面との距離は、用いる粉体密度に依存して

変化する。例えば酸化チタン粒子の場合では最長100mm、またジルコン酸チタン酸鉛の場合30mmの距離に最適値が存在する。これら距離から離れる場合、成膜速度が低下して実用に即さない。一方距離を近づけた場合、成膜に寄与しない比較的大きい粒子も吸引されてしまい、このような粒子によるブラスト効果が発生して安定した成膜は得られない。

【0040】(請求項4の発明) 成膜のためにノズル孔から噴射する粒子の速度を50~450m/sの範囲とすることで、安定した成膜を実行することができる。上述したごとく条件で形成されたエアロゾルをノズル開口部から如何ほどの速度で噴射させるかが重要となるが、その第1の指標として、断熱膨張の式より気体流の速度を見積もることが出来る。すなわちマクスフローコントローラにて、用いるキャリアガスの標準状態における体積流速を制御し、成膜室の圧力をモニタする。先述の式とノズル開口面積との単純計算により、単位時間当たりの速度が算出される。またエアロゾル気流中の粒子速度を測定する。

【0041】粒子速度が低い場合、粒子が基板に衝突する時に発生するエネルギーが低いため、密着力が高くかつ緻密な膜形成には至らない。一方、範囲を超える高速な粒子速度で成膜を行った場合、粉体の成膜効果とブラスト効果との競合になり、実用的な成膜速度が得られないことや、さらには基板のエッチングが発生する。

【0042】(請求項5の発明) 成膜室の圧力を0.1~80 Torr ($1.33322 \times 10^1 \sim 1.066576 \times 10^3$ Pa) の範囲として成膜することで安定した成膜を実行することができる。エアロゾルの均一な流れを形成するために、成膜室の真空度は厳密に制御されなければならない。真空排気速度が一定の場合、真空室の圧力はキャリアガス流量、及びノズル開口面積の因子により決定される従属的なパラメータである。しかし、ガスデポジションに好ましい粒子速度を実現させる場合、排気装置(真空ポンプ)と成膜室との間に排気速度規制弁、いわゆるコンダクタンスバルブを設け、先述因子とは独立させたパラメータとして最適範囲を求めることができる。また、他の手段として、エアロゾルのノズル孔を介しての真空槽への気体導入のほかに、他の気体(粉体を含まずキャリアガスのみ)の導入経路を真空槽内に設け、気体導入を行うことで拮抗させることができる。成膜室圧力が低真空の場合、密着力が高くかつ緻密な膜形成には至らず、高真空の場合、基板エッチングが発生する。

【0043】(請求項6の発明) 成膜を行う基板として金属材料からなる成膜用基板を用い、ガスデポジション成膜時の基板温度を室温~400℃の温度範囲とすることにより、安定した成膜を実行することができる。基板に衝突する粒子は、その粒子の持つ運動エネルギーが粒子付着/及び膜形成エネルギーに変換される。基板と膜

の付着強度は適正化された条件の下、強固な付着と高緻密膜の形成に寄与する。更にこの膜形成工程中に外部より数種のエネルギーを加えることは、膜の付着力と緻密性に寄与する。具体的には基板加熱による熱エネルギーの付与、レーザー照射、もしくはオゾンビーム照射などの光/化学エネルギーなどが有効であり、特に基板加熱による熱エネルギー付与は装置の簡便さ等の面から好適である。各種基板上に成膜を試みた場合、基板の種類に応じて適正な温度範囲が存在する。例えば、Siウェハやガラス、セラミックス基板では室温成膜において十分な密着膜が得られ、またステンレス、インバー、銅などの金属製基板では、基板温度の上昇に伴い良好な膜が得られる。ただし、400℃より高温で成膜した場合、熱応力による成膜時の膜剥離や、基板の変質を招く。また堆積するセラミックス粉体との反応が生じて好ましくない。

【0044】(請求項7の発明) 成膜を行う基板として、電極膜を堆積したSi基板を用い、ガスデポジション成膜時の基板温度を400~700℃の温度範囲とすることにより、安定した成膜を実行することができる。Si基板は、3次元加工性に優れた基板であり、マイクロマシーン用基体として使用されている。従ってSi基板を用いたセラミックス膜の形成はマイクロマシーン素子の形成に有効である。またSi基板に電極膜を堆積した構成でセラミックス膜を積層させた構成も、同様に有効である。

【0045】電極材料として熱的に安定なPt材料を用いた場合には、特に基板加熱範囲が重要になる。Si基板にPt膜を堆積する場合、電気的絶縁性を確保するためにあらかじめSi熱酸化膜を生成させ、電極を堆積する場合もある。SiあるいはSiO₂膜とPt膜は膜密着力に乏しく容易に膜剥離を生じる。従って、両者に(Si, SiO₂とPt)密着性の良好な膜を介在させる。具体的にはTi、Ta、及びこれらの窒化物膜が有効である。具体的な成膜はスパッタリング等の手法にて形成することができる。

【0046】また、電気的絶縁性を図るために、SiO₂以外に、Si₃N₄、Ta₂O₅等の膜を用いても良い。特に後述するSi基板の加工において、これら膜(さらに多層化させた膜)はエッチング加工時の保護膜として利用できることが挙げられる。また基板側の最表面材料をスパッタリングによるPt薄膜で実行した場合、室温成膜では十分な密着膜が得られない。一方、400℃程の加熱成膜ではその様な問題は生じなかった。また、700℃を越える成膜温度では、電極膜の剥離が発生する。

【0047】(請求項8の発明) 成膜を行う基板として、電極膜を堆積したセラミックス基板を用い、ガスデポジション成膜時の基板温度を室温~850℃の温度範囲とすることにより、安定した成膜を実行することがで

きる。セラミックス基板上に電極膜を配置し、その上にガスデポジション膜を堆積させることも可能である。セラミックス材料としては、高い破壊靱性を有する部分安定化ジルコニアセラミックスや、構造材料として広く用いられているアルミナセラミックスなどが好適であるが、プロセス工程中の熱処理に対し、耐性を有していること、ならびに後述する膜厚での製法が容易であるセラミックス材料であれば、特に限定されるものではない。

【0048】上記のごとくセラミックス上に電極膜を配置するが、例えば市販のペーストをスクリーン印刷法にて印刷・焼成により形成する方法が簡便である。またこの様な手法によればPt以外にも、Ni、Ag、Pd、またその合金であるAg/Pd等を用いても良い。またガスデポジション法による膜形成では、用いる電極材料により成膜時の基板温度が変化する。また膜密着性は基板温度の増加に伴って強固な密着膜が得られるものの、電極種の兼ね合いで室温でも膜形成の可能な場合が存在する。これらペースト材から形成される電極の耐熱性は、印刷後の焼成温度、すなわちPtであれば1300℃、Ag/Pd、Niであれば900℃が確保されている。しかし、成膜時に900℃以上の基板温度で成膜を実行することは装置に負荷がかかり好ましくない。

【0049】(請求項9の発明)セラミックス誘電体膜の膜厚を2~1000μmの範囲とすることにより安定した成膜を実行することができる。一般に基板上に形成した膜は、複数の要因による内部応力を有する。基板と膜の熱膨張率差に起因した熱応力、膜成長過程に起因する真応力等が主たる要因で、この応力は膜厚の増加に伴い単純に比例して増加する。このような応力の増加に伴って膜が基板から剥がれる事故が発生する。本発明の実用上の有効膜厚は2μm以上の膜厚であり、この程度の厚さであれば膜剥離は発生しないものの、後述のアクチュエータ応用、またはその他でミリメートルに及ぶ厚さが要求される場合がある。ガスデポジション条件の適正化により、無限に厚い膜の作製が可能であるが、ミリメートルに及ぶ厚さであれば、従来のバルクセラミックスの接着等の方法により構造体を製造することも可能であり、ガスデポジション法を採用するメリットはあまりない。従って実用上の上限は1mm(1000μm)以下として見積もることができる。

【0050】(請求項10の発明)膜形成を行う誘電体セラミックスとして、その組成に鉛を含む圧電セラミックス材料を用いる。誘電体セラミックス材料の中で、電気エネルギーを機械エネルギーに変換する(またはその逆で、機械エネルギーを電気エネルギーに変換する)機能を有するものを圧電セラミックスと呼ぶ。圧電セラミックスとしては各種の材料が報告されているが、入力された電気エネルギーを機械的な歪みに変換する、またはその逆の機械的な応力を電気信号に変換する効率の面

から、特に鉛元素を有する圧電セラミックス材料が好ましい。

【0051】具体的にはジルコン酸チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$:以下単にPZTとする)や、このPZTに他の成分として $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$ を加えたPNN-PZ-PT、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$ を加えたPMN-PZ-PTや、Pb元素をBa、Srで置換した変性PZT、また電気特性の安定性を図るために Nb_2O_5 、 Sb_2O_5 を添加材としてPZTに加えた組成や、機械的強度を確保する為にMnO₂を添加したPZTからなるものが挙げられる。

【0052】(請求項11の発明)成膜した圧電セラミックス膜に400~1000℃の温度範囲にて熱処理を施すことにより、安定した強誘電特性を出現させることができる。圧電セラミックスの圧電性は、強誘電体分域構造にその特性が由来している。ガスデポジション法による鉛系圧電セラミックス膜は、成膜時の微粒子衝突により、この強誘電体分域構造にダメージを受けている。これはラマン分光分析により酸素8面体構造に起因する吸収ピークのシフトより定性的に判断できる。酸素8面体構造における酸素欠陥は、強誘電体分域運動のピン止め作用を呈し、低い比誘電率や交番電界に対する分極対応(P-Eヒステリシス特性)の低下を導く。

【0053】成膜後の膜比誘電率は低く(バルク値と比較して)、熱処理を施すことにより強誘電体分域の酸素欠陥が修復され、比誘電率、ヒステリシス特性の飛躍的な向上がもたらされる。この処理条件は、大気雰囲気中のアニール処理によりなされる。アニール温度が400℃より低い場合、十分な効果が得られず、また1000℃より高い場合には下地基板と圧電膜が反応するので好ましくない。

【0054】(請求項12の発明)成膜した圧電セラミックス膜上に電極膜を配置させ、分極処理条件40~100kV/cmの直流電界にて分極処理を施すことにより優れた圧電特性を出現させることができる。上述したごとく熱処理された膜は、分極処理を行うことで圧電性を出現させることが可能になる。分極処理とは、圧電膜の上下に電極を配置し、直流電圧を印加して強誘電分域を直流電界方向に揃えさせる処理法である。分極条件は、用いる圧電セラミックス組成のキュリー点と抗電界により決定されるものである。通常のバルクセラミックスの場合、特にPZT(52/48)(即ち $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$)では125℃、20kV/cmの電界強度で約20分印加される。またPNN-PZ-PTやPMN-PZ-PTでは特に加熱しなくても良い。また電界強度は20kV/cmで時間は60秒程度で良い。

【0055】またMnを添加したPZTでは、上述したごとく温度、電界強度及び処理時間にて電界を印加した後、電界を印加したまま室温まで冷却する(即ち電界

冷却)方法が知られている。厳密な分極処理条件は、分極後のエージング効果などで適正化が検討されるものである。バルクセラミックスでのこれら知見は、概ね20~25kV/cmの電界強度にて分極処理がなされる。特に30kV/cm以上においては、素子の破壊や分極後の空間電荷の発生とこれによる逆電界効果によるエージング特性の劣化が発生し、好ましくない。

【0056】一方、ガスデポジション法により形成された圧電膜では、膜の有する強誘電分域構造の特異性により、従来の分極条件では不十分であることが判明し、従って分極条件を温度と印加電界等の実験により適正値を導出した。具体的には40kV/cm以下であると強誘電分域の初期化が不十分であり、また100kV/cm

m以上では空間電荷の発生による膜特性の経時劣化が大きくなることや、分極処理中の膜のブレイクダウン(電界破壊)が発生して好ましくない。

【0057】(請求項13の発明)上述したごとくの圧電膜と金属製基板との積層構造において、金属基板を10~1000μmの範囲の厚さにすることで特性の向上を図ることができる。金属製シム材の片面に圧電膜を積層した構造は、その圧電膜に電極を配置させ電界を印加させることによりユニモルフ素子と命名されている。ユニモルフ素子の印加電界に対する素子先端の変位は下式より示されている。

【0058】

【数1】

$$\delta = \frac{(d_{31}E)L^2Y_c t_c}{Y_m \left\{ t_0^2 - (t_0 - t_m)^2 \right\} + Y_c \left\{ (t_0 + t_c)^2 - t_0^2 \right\}} \cdot \beta$$

【0059】

【数2】

$$t_0 = \frac{t_c t_m^2 (3t_c + 4t_m) Y_m + t_c^4 Y_c}{6t_c t_m (t_c + t_m) Y_m}$$

【0060】ここでδ:変位量(m)、E:電界強度(V/m)、L:梁長さ(m)、Y_c:圧電セラミックスのヤング率(Pa)、t_c:圧電セラミックスの厚さ(m)、Y_m:シム材のヤング率(Pa)、t_m:シム材の厚さ(m)、β:形状変数、t₀:応力中立面厚さ、を示すものであり、また式中のt₀は次式の関係より導かれる。またこの時の共振周波数は式(3)で近似的に与えられる。

【0061】

【数3】

$$f_r = \frac{1.875^2}{4\pi\sqrt{3}} \cdot \frac{t}{\ell^2} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

【0062】ここで、f_r:共振周波数(Hz)、t:総厚(m)、ℓ:梁長さ(m)、Y:(平均)ヤング率(Pa)、ρ:(平均)密度、である。従って、要求される変位量及び応答速度などから各寸法が算出される。本発明のユニモルフ素子においては、シム材が1mm以上の厚さでは構造体強度の増加により、一定の変位量を得るには駆動電圧が高くなる等の不具合を生じ、また、10μm以下の場合にはハンドリング性の面から好ましくない。またシム材の両面に圧電素子を配置した、いわゆるバイモルフ素子が知られている。本発明の展開において、このバイモルフ素子を作製する場合にもシム材の厚さは、先述の範囲内にて限定されるものである。

【0063】(請求項14の発明)上述した圧電膜とSi基板との積層構造において、Si基板の膜堆積面の裏

面側より、当該Si基板に対し部分的にエッチング処理を施す加工法を提供する。圧電膜/Si積層構造は基板側から順に、Siウェハ/電氣的絶縁性確保膜/密着膜/金属膜/ガスデポジション法による圧電膜、の積層構成を取る。また基板側から順次積層されるこれら構造体では、電氣的絶縁膜/密着膜/金属膜の総厚が数μm以下であるので、上述したごとくのユニモルフ素子と考えた場合、Siウェハの厚さが基板厚さにほぼ匹敵する。市販されているSiウェハの厚さは約650μm程であり、従って基板厚さはこの程度の厚さから、それ以下の厚さが作製可能になる。

【0064】順次積層された構造体は、Si基板裏面(積層面の反対面)から研磨、エッチングなどの手法により全面、または部分的に加工することが可能である。全面研磨の場合、素子の大きさにもよるが、50μm以下の基板厚さに加工することは困難である。従って振動部位に相当する箇所を部分的にエッチング除去することで加工することが好ましい。またこの手法の方が高集積化にも好適である。

【0065】電氣的絶縁成膜にSiO₂膜を配置した場合、このSiO₂膜にフォトリソグラフィ・エッチングを施すことにより、Si基板加工用のエッチングホールを形成する。このとき周知の水酸化カリウムアルカリ性溶液、またはエチレンジアミンパイロカテコール、またはテトラメチルアンモニウムハイドライドの有機アルカリ溶液を用いても良い。これら溶液のSiとSiO₂の溶解速度の比(いわゆる選択比)は容易に200以上を得ることができる。従ってエッチング時間を管理することにより所望する基板厚さを得ることができる。またSiO₂等の熱酸化膜、またはSi₃N₄の化学気相成長法(CVD)膜では裏面より完全にSi基材をエッチングしても、反対面に配置してあるこれら膜がエッチングの停止膜として機能する為、極めて薄い基板材料を形成

できる。

【0066】(請求項15の発明) 上述したごとくの圧電膜/セラミックス基板積層構造において、金属基板を10～1000 μ mの範囲の厚さにすることで特性の向上を図ることができる。ドクターブレード法などの周知のシート形成法により10 μ m以上のセラミックス基板を形成するか、または1mm程の厚さの場合は通常の粉体成形/焼成/研磨にて基板を調達することにより、前述したごとくのユニモルフ素子に好ましい膜厚からなる積層体を得ることができる。

【0067】コンマコータ、リップコータ等の名称で知られている装置を用いたシート形成法があり、これらにより10 μ m以下のシート形成が可能であるが、その後のハンドリング性の面から好ましくない。また1mm以上の厚さでは構造体強度の増加により、一定の変位量を得るには駆動電圧が高くなる等の不具合を生じる。

【0068】(請求項16の発明) これまでは主として圧電アクチュエータのユニモルフ素子として示したが、

本積層体は、圧電体の逆圧電効果を用いた電気-機械変換素子や、圧電正効果を用いたセンサ等の電気-機械変換素子として広く使用されるものである。特に従来では製造しにくい小型化、または各層(圧電体、基板)の薄層化がなされ、高変位、高出力、高速応答等の特性の向上をもたらすものである。

【0069】実施例1(請求項1に対応)

比表面積は周知のBET法にて測定した。また光散乱法による測定例を図2に示す。この図では1次粒子と凝集粒子(2次粒子)の分布が示されている。この様な結果は、試料前準備の超音波分散状態が好ましい状態でなかったことを示している。本請求項で示される光散乱法による平均粒径とは、明らかに凝集粒子が存在しないとみられる測定結果により算出されるものである。図3に典型的なSEM観察図を示す。また表1には各種セラミックスとガスデポジション判定結果を示す。

【0070】

【表1】

試料番号	BET(m^2/g)	光散乱径(μm)	SEM径(μm)	材質	ガスデポ判定
1	20.4	0.06	0.06	Al ₂ O ₃	×
2	40.9	0.06	0.04	Al ₂ O ₃	×
3	0.90	2.28	1.83	NiZnフェライト	×
4	7.21	0.31	0.25	Al ₂ O ₃	○
5	9.89	1.67	0.10	PZT	○
6	3.22	1.23	0.31	PZT	○
7	0.95	1.04	1.24	PZT	○
8	7.06	0.18	0.08	ZnO	○

【0071】表1におけるガスデポ判定とは、典型的な成膜条件にてガスデポジション成膜し、強固な付着膜が得られた場合を○、粉体が積み重なったようになって膜形態が得られなかったものを×印で示してある。このときのガスデポジション条件を表2に示す。試料2は液相法により作製した試料であり、試料3、4は粉碎粉である。PZTの3種類(試料番号5～7)は粉碎時間を変化させたものである。一般的な傾向としてBETから求める平均粒径とSEM粒径は似た傾向を示す。また密度の低い材料はSEM径と光散乱径と対応がある。試料3、5の比較より比表面積範囲は約1.0以上10以下である事がわかる。また試料7、8より光散乱径は0.1以上1以下である事がわかる。またSEM径も0.08以上1.2以下である事がわかる。

【0072】

【表2】

キャリアガス	He
ガス流量(SLM)	4
成膜室圧力(Torr)	0.1～80
基板種	Si
基板温度	室温

【0073】実施例2(請求項2に対応)

表2に示した粉体6を用いてエアロゾル形成室圧力と成膜速度との関係を求めた。膜はノズル開口幅を5mmとし、基板を1軸方向に往復運動させる。この時のノズルと基板の相対速度を0.125mm/sとし、5×5mmの領域の成膜を実施した。成膜速度はこの面積における堆積時間に対する膜厚で μm /分である。実用的な成膜速度を0.2 μm /分以上と見積もり、これ以下の場合には不適正であると判断した。また堆積時間を2水準設け(5分と10分)、各成膜時間における堆積速度の線形性を判断した。即ち、成膜時間と膜厚が比例しない場合、配管の目詰まりなどが発生していると判断される。結果を表3に示す。

【0074】

【表3】

圧力(Torr)	膜厚(μm): 5分	膜厚(μm): 5~10分
760	2	2
300	85	87
100	50	55
70	6	1

【0075】エアロゾル形成圧力は、300Torr (3.99966×10^4 Pa) で最大の成膜速度を得、その値は17μm/分になる。また70Torr (9.33254×10^3 Pa) では成膜時間の増加に伴い、成膜速度は減少して0.2μm/分になる。従って100Torr (1.33322×10^4 Pa) 以上の圧力とすることが好ましい。

【0076】実施例3 (請求項3に対応)

粉体表面とエアロゾル取り出し管との距離についての成膜結果を表4に示す。用いた粉体は表1中の試料4と6である。これらの粉体の違いは主に密度であり、前者 Al_2O_3 は 3.7 g/cm^3 、後者 PZT は 8.0 g/cm^3 である。また表2における成膜室圧力を2Torr (2.66644×10^2 Pa) とし、他の条件は同じとした。表4での数値は成膜速度を示し、判定は先の実施例2と同様である。また記述の“成膜出来ず”とは粉体により基板がエッチングされた現象を意味している。また圧粉体とは単に粉体が降り積もった形状を示し、膜の密着性が乏しい状態であり、不適正条件に該当する。

【0077】

【表4】

距離(mm)	粉体4: Al_2O_3	粉体6: PZT
2	圧粉体	成膜出来ず
5	圧粉体	4
10	21	18
30	24	6
50	13	2以下
100	4	0.2以下

【0078】実施例4 (請求項4及び5に対応)

粉体6を用いてキャリアガス速度 (m/sec)、粒子速度 (m/sec)、成膜室圧力 (Torr) の実測値と成膜状況との関係を調べた。図4にその結果を示す。キャリアガスにHeの様な単原子分子を用いた場合、その熱容量は下式(4)で与えられ、式(5)より係数 γ を導くことができる。また最終的に断熱膨張体積 V_2 は式(6)より算出される。また、単位時間の流速とノズル開口面積の関係よりキャリアガス速度を見積もることができる。

【0079】図4においては、横軸にキャリアガス速度を、第1の縦軸に粒子速度の実験値を、また第2の縦軸に成膜室圧力をプロットした。キャリアガス速度の増加に伴い粒子速度は上昇し、その後450m/secの値近傍で飽和を示す。各粒子速度にて成膜を行った結果、粒子速度20m/secでは成膜出来なかったものの、50m/sec~450m/secの範囲内で、成膜の確認ができた。またこの速度を実現できる成膜室圧力

は0.1~80Torr ($1.33322 \times 10^1 \sim 1.066576 \times 10^3$ Pa) が対応する。

【0080】

【数4】

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

【0081】

【数5】

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{2}$$

【0082】

【数6】

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} V_1$$

【0083】実施例5 (請求項6ないし8及び10に対応)

金属製基板としてステンレス鋼 (SUS304) を用いた。電極膜を配置したSi基板として、(100)Si単結晶ウェハに1μmの熱酸化膜を配置させ、密着層としてTa膜を膜厚100nmスパッタリング成膜し、次にIr膜を300nm、及びPt膜を300nmで、スパッタリングにより成膜した。そして電極膜を配置したセラミックス基板としてイットリア部分安定化ジルコニウムセラミックス (YSZ) 基板に市販の助材配合Ptペーストを用い、スクリーン印刷法にて塗膜し、1300℃の焼成を行うことで、電極膜厚5μmのPt膜を形成した。

【0084】上記処理により得られた基板を用い、ガスデポジション成膜中の基板温度を変化させ、成膜を実行した。このときの成膜条件を表5に示し、表6にその結果を示す。表6において、×印は膜付着力の不足に起因した成膜不可能を表す。ガスデポジション成膜された膜は、その後の工程で研磨による膜厚の均一化処理を行う場合もあり、△印は、同様の研磨履歴を施した時、膜剥がれなどが基板/膜界面、または電極/膜界面で発生した試料を示す。また○印は研磨工程後も何ら変化を示さず、良好な膜形成が実行できた試料を意味する。また表6において、1000℃、YSZ欄の“—”は装置運転の制約により実施不可であることを示す。

【0085】

【表5】

粉体	PZT (試料 6 相当)
キャリアガス種	He
流量 (SLM)	4
成膜室圧力 (Torr)	2
基板種	表 6 参照
基板温度 (°C)	室温~850

【0086】

【表6】

成膜時基板温度(°C)	SUS304	Pt 配置 Si ウェハ	Pt 配置 YSZ
室温	○	×	△
200	○	×	○
400	○	○	○
600	△	○	○
700	×	△	○
850	×	×	○
1000			—

【0087】実施例6（請求項9及び10に対応）
Siウェハ、YSZ基板上にPZTガスデポジション成膜を行い、各々の基板で成膜時の温度を室温と400°Cで比較した。Si基板は低膨張率材料であり、一方、YSZ基板はバルクPZTの熱膨張率に比較的近い値を有

している。このときの結果を表7に示す。表7における○、△、×の印の判定基準は先述（表6）と同じである。

【0088】

【表7】

基板種 膜厚 (μm)	Si		YSZ	
	室温	400°C	室温	400°C
0.1	●	●	●	●
2	○	○	○	○
20	○	○	○	○
100	○	○	○	○
500	○	△	○	○
1000	△	△	○	△
2000	×	×	×	×

【0089】表7において、“●”は、ピンホールのある膜が得られたことを示す。圧電応用の場合、この膜欠陥を介して電流の層間リークが発生する為、実用に供さない。また堆積膜厚の上昇により、膜応力の増加が生じる。Si基板上、室温成膜したPZT膜は膜形成できるものの、その後の研磨工程にて膜破壊が生じる。Si基板上400°C成膜した試料は、膜応力と熱膨張率差に起因する熱応力の作用で、成膜できうる範囲が狭まる。一方、熱膨張率差がSi基板より少ないYSZ基板では、膜破壊に起因する作用が軽減され、成膜できうる範囲が広がる。

【0090】実施例7（請求項10に対応）

上述したこれまでの実施例において、PZT粉体を用いたガスデポジション成膜も例示してきた。後述する圧電応用において、要求される圧電特性に対応した組成がある。例えば圧電性を有するセラミックス材料としては、水晶、ニオブ酸リチウム、ビスマス層状構造複合酸化物等があるが、PZTセラミックス材料が飛躍的に優れている。アクチュエータとして用いる場合には、圧電定数の高い材料が好ましく、またセンサに使用する場合には機械的品質係数：Qmの高い材料が好ましい。前者に対

応する材料として今まで述べてきたPZT（52/48）：Nb₂O₅添加や、PNN-PZ-PT、PMN-PZ-PTがある。後者に対してはMnO₂添加PZT（52/48）がある。

【0091】ここではこれら典型的な材料のガスデポジション成膜について結果を示す。PNN-PZ-PTは出発材料にPbO、ZrO₂、TiO₂、NiO、Nb₂O₅を用いる。あらかじめNiOとNb₂O₅の固相反応を900°Cにて行い、NiNb₂O₆反応前駆体を作製する。所定量秤量した後に、ボールミル混合／粉碎を行って、さらに850°Cにて仮焼し、さらに950°Cにて第2の仮焼を行う。この様に固相反応にて形成したPNN-PZ-PTはボールミル粉碎を行って、実施例1で記述したごとく粉体を得る。またMnO₂添加PZT（52/48）も所定量のMnO₂、PbO、ZrO₂、TiO₂から同様の固相反応にて粉体を得る。表8に粉体特性、成膜条件、成膜結果（成膜速度）をまとめた。これら粉体は実用に即した成膜速度にて、緻密な膜の形成に至った。

【0092】

【表8】

	PNN-PZ-PT	Mn:PZT
SSA (m ² /g)	2.74	4.88
光散乱径 (μm)	1.19	1.31
SEM 径 (μm)	0.82	0.42
キャリアガス種	He	He
流量 (SLM)	2	4
成膜室圧力 (Torr)	2	2
基板種	Si	Si
基板温度 (°C)	200	200
成膜速度 (μm/分)	12.6	4.2

PNN-PZ-PT 組成は

0.5Pb(Ni₁₀Nb₂₀)O₃-0.35PbZrO₃-0.15PbTiO₃

Mn:PZT 組成は

0.52PbZrO₃-0.48PbTiO₃-0.2wt%MnO₂

【0093】実施例8（請求項11に対応）

上述した実施例5に記した条件にて、PZT膜を各種基板上に成膜し、膜特性変化に基づく熱処理条件の適正值を求めた。膜厚はいずれの試料とも15μmとした。用いた基板はPt/Al₂O₃基板、SUS304基板、及びPt膜を配置したSi基板である。膜特性としては比誘電率を求めた。PZT成膜後、各温度で1時間の保持時間にて熱処理を施し、その後、膜上部に電極膜を堆積させ、あらかじめ成膜してある膜下部電極と、上部電極にて形成される平行平板容量素子の静電容量を測定する。計測器にYHP4194Aを用い、測定周波数1kHz、振幅0.5V、室温での静電容量の測定を行い、電極面積、膜厚から比誘電率を算出した。この結果を図5に示す。

【0094】また膜の第2の特性として、この様な試料のP-Eヒステリシス測定を行った。強誘電体の印加電界に対する分極はヒステリシスをもち、電界強度0に於いて残留分極を有する。この残留分極とはP-Eヒステリシス曲線において、Y軸と交差する点である。Pt/Ir-Ta/SiO₂/Si基板上、基板温度600℃で成膜した膜厚15μmのNb₂O₅添加PZT(52/48)膜のヒステリシス曲線を図6に示す。最大印加電界±250kV/cmを三角波で周波数0.1Hzにて印加し測定した。各種試料における測定結果を図7に示す。

【0095】熱処理前試料は、比誘電率が200前後の値であるのに対し、400℃のアニールにより非連続的に比誘電率の向上がみられる。その後Al₂O₃セラミックス基板上の試料はアニール温度の上昇に伴い、比誘電率は増加する。他の試料でもその様な傾向が確認される。ただし、SUS304基板試料は、700℃以上の熱処理によりPZT膜とSUS材料との反応が生じ、特性の減少がみられる。またSi基板上の試料においても、850℃以上で減少する結果が得られた。

【0096】残留分極の熱処理温度に対する特性変化は、ほぼ先述の比誘電率の傾向と合致する。ガスデポジションPZTは、堆積直後では乏しい電気特性を示すが、400℃以上の熱処理により優れた特性に回復する。これは成膜ダメージが熱エネルギーにより緩和され

た結果であり、他の解析方法、例えばラマン分光分析などからもメカニズムが解明された。またこの様な特性の回復はスパッタリング法によるPZT膜、MOCVD法によるPZT膜では現れず、ガスデポジションPZT特有の現象である。

【0097】実施例9（請求項12及び13に対応）厚さ50μmのSUS304基板上に、Nb₂O₅添加PZT(52/48)を厚さ30μm形成し、600℃、1時間の熱処理後上部電極を配置し、素子を形成した。PZT(52/48)は正方晶の圧電体であり、分極軸はc軸にある。比誘電率の異方性は分極軸であるc軸が大きく、他の軸（正方晶であるからa軸）は比誘電率が低い。分極条件の適正化は分極電界強度と比誘電率の増加傾向を求めることで実行される。先述の素子を用い、125℃、250℃の加熱状態で各電界強度にて分極処理を行い（保持時間30分）、その後、試料が室温に冷却されるまで電界を保持したまま分極処理を行った。電極電界強度と比誘電率の関係を図8に示す。

【0098】バルク体の分極条件は、125℃、20kV/cm、10分で十分であるが、ガスデポジション膜では、この程度の処理では分極がなされたとはいえない（不十分である）。図中、比誘電率の上昇は、少なくとも電界強度40kV/cm以上（250℃）が必要であることがわかる。また加熱温度125℃にて処理を行う場合は、100kV/cm程度とすることが好ましい。通常と比較して、この分極条件は非常に試料に対しハードな処理であり、またガスデポジション膜特有の強誘電分域構造に起因した結果である。

【0099】図9は、図8の試料構成で長さ10mmのユニモルフ素子を作製し、2つの分極条件、即ち250℃、60kV/cm、125℃、100kV/cmの分極処理品ならびに未分極試料での駆動電界強度に対するユニモルフ素子先端の変位量を測定した結果を示すものである。駆動電界はユニモルフ電界で三角波を周波数100Hzで印加し、ユニモルフ素子を振動させる。振動変位はレーザ変位計を用い、変位計からの出力をロックインアンプにて検出し、変位量換算してプロットしてある。式1に基づく圧電定数の算出より、このユニモルフ素子は駆動電界強度下にて線形性の良い応答を示し、圧

電定数は 250°C 、 $60\text{ kV}/\text{cm}$ 分極処理試料で約 $-140\text{ p m}/\text{V}$ を示し、また 125°C 、 $100\text{ kV}/\text{cm}$ の分極処理試料で約 $-120\text{ p m}/\text{V}$ の値を示した。また未分極試料では約 $1/7$ の $-20\text{ p m}/\text{V}$ であった。

【0100】実施例10（請求項13に対応）

ガスデポジション法によるPZT膜は約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1000\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚にて成膜することが可能である（実施例6にて説明）。一方、アクチュエータとして用いる場合、特に電気的信号に対し歪みを発生しない金属材料とPZT膜の積層構造では、式1に示したように、最大の効率を得るには応力中立面をその構造体の中間面に配置するように膜厚分配することが望ましい。従ってヤング率の変動はあるものの、電極基板としてはPZT膜厚と同等な厚さにて素子が構成されることが好ましい。 $2\text{ }\mu\text{m}$ のシム材はハンドリングの制約により扱いにくく、本実施例では $10\text{ }\mu\text{m}$ の薄板材を用い成膜した。また 1 mm を超える板材では従来のバルク体の接合等により作製可能であるので、ガスデポジション法を駆使した素子の作製には適さない。 $10\text{ }\mu\text{m}$ シム材にPZTを $10\text{ }\mu\text{m}$ 成膜した素子は分極処理後、圧電定数 $-130\text{ p m}/\text{V}$ の値を示し、この極薄の積層体を作製できることを確認した。

【0101】実施例11（請求項14に対応）

Pt (30 nm) / Ir (30 nm) Ta (100 nm) SiO_2 ($1\text{ }\mu\text{m}$) / Si ($200\text{ }\mu\text{m}$) 基板上にPZTを $2\text{ }\mu\text{m}$ 堆積した。Si基板は(100)面方位基板である。基板裏面の膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 膜上にフォトリソグラフィによりレジストパターンを配置する。 $\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液（バッファード弗酸）に約15分、室温下にて浸漬させ、レジストパターンにて開口されている SiO_2 膜をエッチング除去した。次に $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 混酸水溶液にてライトエッチした後、 KOH 水溶液（ $25\text{ wt}\%$ ）、 80°C エッチング液にて露出しているSi基板の異方性エッチングを施した。

【0102】上記の作業はPZT堆積面には薬液が入り込まないように処理を施す。具体的には窪み加工したガラス基板面に試料のPZT堆積面を重ね合わせ、Si基板端部を高融点ワックス（ワーキング温度 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）にて封止し、先述の KOH 水溶液に浸漬させた。この時のSi(100)面溶解速度は $1.4\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ 、熱酸化膜の溶解速度は $5.8\text{ nm}/\text{分}$ であり、選択比は約240程になった。 $1\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 を溶解するのにかかる処理時間は172分であり、一方、この時間で溶解除去可能なSi膜厚は $240\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0103】従って、露出部Siを全て溶解させ、PZT/電極膜/ SiO_2 膜構造の作製が可能である。また時間管理によりSiシム材を残膜 $2\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚にて加工処理することも出来た。この構造の特徴は部分的に薄いPZT/Si積層体を作製可能であり、またエッチング

除去されていない部位は構造として強固である。従ってハンドリング性の優れた素子が安定して供給できる。

【0104】実施例12（請求項15に対応）

ガスデポジション法によるPZT膜は、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1000\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚にて成膜することが可能である（実施例6にて説明）。一方、アクチュエータとして用いる場合、特に電気的信号に対し歪みを発生しないセラミックス材料とPZT膜の積層構造では、式1に示したように、最大の効率を得るには応力中立面をその構造体の中間面に配置するように膜厚分配することが望ましい。従ってヤング率の変動はあるものの、電極基板としてはPZT膜厚と同等な厚さにて素子が構成されることが好ましい。

【0105】 $2\text{ }\mu\text{m}$ のシム材はハンドリングの制約により扱いにくく、本実施例では $10\text{ }\mu\text{m}$ の薄板材を用い成膜した。また 1 mm を超える板材では従来のバルク体の接合等により作製可能であるので、ガスデポジション法を駆使した素子の作製には適さない。 $10\text{ }\mu\text{m}$ シム材としてYSZセラミックスをドクターブレード法にてシート成形し、 1450°C にて焼成し、セラミックスシートを得た。このシートにPt印刷電極を施し、PZT $10\text{ }\mu\text{m}$ の成膜を行った。この素子は分極処理後、圧電定数 $-150\text{ p m}/\text{V}$ の値を示し、この極薄の積層体を作製できることを確認した。

【0106】実施例13（請求項16に対応）

電気信号を機械的歪みに変換するアクチュエータ素子への展開は前述の実施例にて記述した。圧電体は、この逆の機械的歪みを電気信号に変換し、特に、振動センサ、圧力センサ等にも展開できる。特に圧力センサまたはマイクロフォンなどでは小型化、高感度化に優れた素子を提供することが出来る。実施例11で示したSiダイアフラム積層構造を以下の寸法にて作製した。Siダイアフラム： $500\text{ }\mu\text{m}\times 500\text{ }\mu\text{m}$ 、Si残膜： $2\text{ }\mu\text{m}$ 、PZT膜 $375\text{ }\mu\text{m}\times 375\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0107】本実施例では、従来例の比較として真鍮製振動板（直径 10 mm 、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）、圧電セラミックス板（直径は 7 mm 、厚さを $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を接着剤による接合にて積層体を構成した。また応力により発生する電荷をSANYO社製2SK596E（FET）を用いて増幅し検知した。このダイアフラム構造に空気圧力を印加させた時の出力は $13.3\text{ mV}/\text{mmH}_2\text{O}$ の感度を示した。従来比較試料は $120\text{ mV}/\text{mmH}_2\text{O}$ であるので感度的には至らないものの、 $13.3\text{ mV}/\text{mmH}_2\text{O}$ の値は実使用上十分使用可能な感度である。またダイアフラム径で比較すると約 $1/20$ の小型化が実行できる。さらに、この小型化した圧力センサの共振周波数は 1.6 MHz であり、帯域の広い電気-機械変換素子が得られた。

【0108】

【発明の効果】請求項1の発明は、基板上にガスデポジ

ション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体として、比表面積が $1.0 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または光散乱法より求められる平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、または走査型電子顕微鏡観察により求められる平均粒径が $0.08 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の値を有するセラミックス粉体を用いるので、ガスデポジション法において基板に対し強固な接着力を有する緻密な膜形成を再現性高く安定して実行することができるセラミックス誘電体微粒子を提供することができる。

【0109】請求項2の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体を含んだエアロゾルを形成するためのエアロゾル形成室の圧力を $100 \sim 760 \text{ Torr}$ ($1.33322 \times 10^4 \sim 1.0132472 \times 10^5 \text{ Pa}$)の範囲にて制御し、振動攪拌及びキャリアガスの導入により前記エアロゾルを形成するので、粉体を目詰まりさせることなく安定したエアロゾル供給法を提供することができ、これにより成膜信頼性を高めることができる。

【0110】請求項3の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、膜形成を行うセラミックス誘電体を含んだエアロゾルを形成するためのエアロゾル形成室のキャリアガス導入孔を、該エアロゾル形成室に導入したセラミックス誘電体に埋没せしめ、かつ振動攪拌により形成されるエアロゾルを取り出す取り出し管の先端と該セラミックス誘電体の表面との距離が $5 \sim 100 \text{ mm}$ となるように設定した状態で前記エアロゾルを形成するので、粉体を目詰まりさせることなく、かつ、成膜に寄与する粉体の分級を効率よく実行することができ、これにより成膜信頼性を高めることができる。

【0111】請求項4の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、ノズル孔からセラミックス誘電体を含むエアロゾルを噴射し、かつ前記セラミックス誘電体の噴射速度を $50 \sim 450 \text{ m/s}$ の速度範囲で制御して、該セラミックス誘電体により成膜用基板上に膜形成を行うので、セラミックス粉体の速度を最適化して成膜することができ、これにより、プラスト効果が抑制され、密着性の優れた膜製造方法を提供することができる。

【0112】請求項5の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜室の圧力を $0.1 \sim 80 \text{ Torr}$ ($1.33322 \times 10^4 \sim 1.066576 \times 10^5 \text{ Pa}$)の範囲に設定した状態で、セラミックス誘電体により成膜用基板上に膜形成するので、プラスト効果が抑制され、密着性の優れた膜製造方法を提供することができる。

【0113】請求項6の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として金属材料からなる金属基板を

用い、膜形成時の基板温度を室温 $\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲とするので、金属製基板上に、密着性の優れた膜を製造する条件が提供できる。

【0114】請求項7の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として電極膜を堆積したSi基板を用い、膜形成時の基板温度を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲とするので、電極膜を配置したSi基板上に、密着性の優れた膜を製造する条件が提供できる。

【0115】請求項8の発明は、基板上にガスデポジション法を用いてセラミックス誘電体膜を形成する方法において、成膜用基板として電極膜を堆積したセラミックス基板を用い、膜形成時の基板温度を室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ の範囲とするので、電極膜を配置したセラミックス基板上に、密着性の優れた膜を製造する条件が提供できる。

【0116】請求項9の発明は、請求項1ないし8のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、セラミックス誘電体膜の膜厚を $2 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲とするので、従来では困難であった基板上に堆積される $2 \mu\text{m}$ 以上の膜厚のセラミックス膜を提供することができる。

【0117】請求項10の発明は、請求項1ないし9のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、前記セラミックス誘電体として、その組成に鉛を含む圧電セラミックス材料を用いるので、従来では困難であった鉛系圧電セラミックス材料の膜形成が可能になり、基板上に堆積される $2 \mu\text{m}$ 以上の膜厚の鉛系圧電セラミックス膜を提供することができる。

【0118】請求項11の発明は、請求項10に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、成膜用基板上に形成した前記圧電セラミックスの膜に、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲にて熱処理を施すので、セラミックス膜に安定した強誘電性特性を発現させることができる。

【0119】請求項12の発明は、請求項10または11に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法において、前記圧電セラミックスの膜上に電極膜を配置し、 $40 \sim 100 \text{ kV/cm}$ の直流電界にて分極処理を施すので、セラミックス膜に優れた圧電特性を発現させることができる。

【0120】請求項13の発明は、請求項6及び9ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体であって、前記金属基板として、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲の厚さの金属基板を用いるので、適切な厚さ範囲を持つ金属製シム材とこれにPZT膜等による圧電セラミックス膜との積層構造体を得ることができる。

【0121】請求項14の発明は、請求項7及び9ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形

成方法により作製したセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体であって、前記Si基板の膜堆積面の裏面側より、該Si基板に対し部分的にエッチング処理を施してなるので、従来では作製しにくかった薄層構造体を得ることが可能になる。

【0122】請求項15の発明は、請求項8ないし12のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜の形成方法により作製したセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体であって、前記セラミックス基板として、10～1000 μ mの範囲の厚さのセラミックス基板を用いるので、適切な厚さ範囲を持つセラミックス製シム材とこれに積層したPZT膜等による圧電セラミックス膜との積層構造体を得ることができる。

【0123】請求項16の発明は、請求項13ないし15のいずれか1に記載のセラミックス誘電体膜/成膜用基板の積層構造体からなるので、小型化に有効な電気-機械変換素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明が適用されるガスデポジション装置概要を示す図である。

【図2】 光散乱法によるセラミックス粉体粒径測定の結果を示すグラフである。

【図3】 セラミックス粉体のSEM観察の例を示すSEM撮映写真である。

【図4】 キャリアガス速度に対するセラミックス粒子の速度及び成膜室圧力の関係を測定した結果を示すグラフである。

【図5】 多種基板による熱処理（アニール）温度と比誘電率の関係を測定した結果を示すグラフである。

【図6】 Nb₂O₅添加PZT膜の分極測定におけるP-Eヒステリシス曲線を表すグラフである。

【図7】 各種基板による熱処理温度と残留分極の関係を測定した結果を示すグラフである。

【図8】 分極処理の電界強度と比誘電率との関係を測定した結果を示すグラフである。

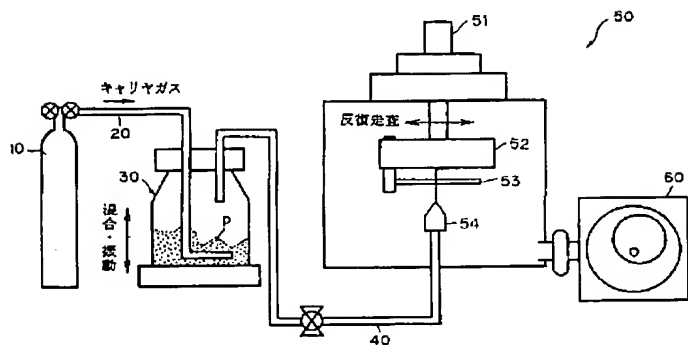
【図9】 駆動電界と変位量を測定した結果を示すグラフである。

【図10】 従来の成膜条件による成膜の不安定性の例を示すチャートである。

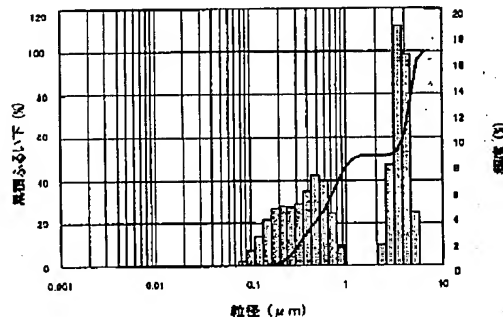
【符号の説明】

10…ガスボンベ、20…ガス搬送管、30…エアゾル形成槽、40…エアゾル搬送管、50…真空槽、51…X-Y-Z θ ステージ、52…基板ホルダ、53…マスクパターン、54…ノズル、60…真空排気装置。

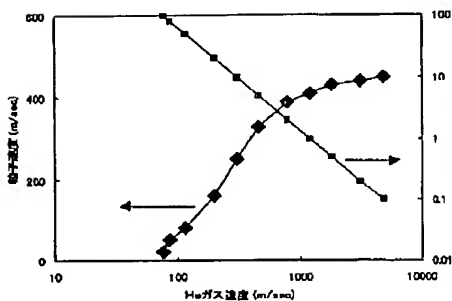
【図1】



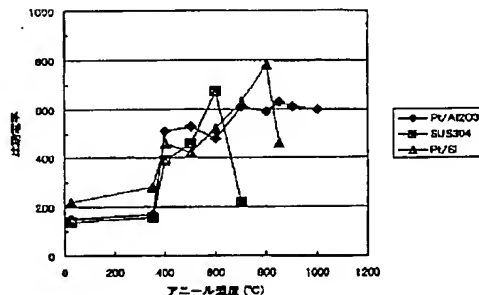
【図2】



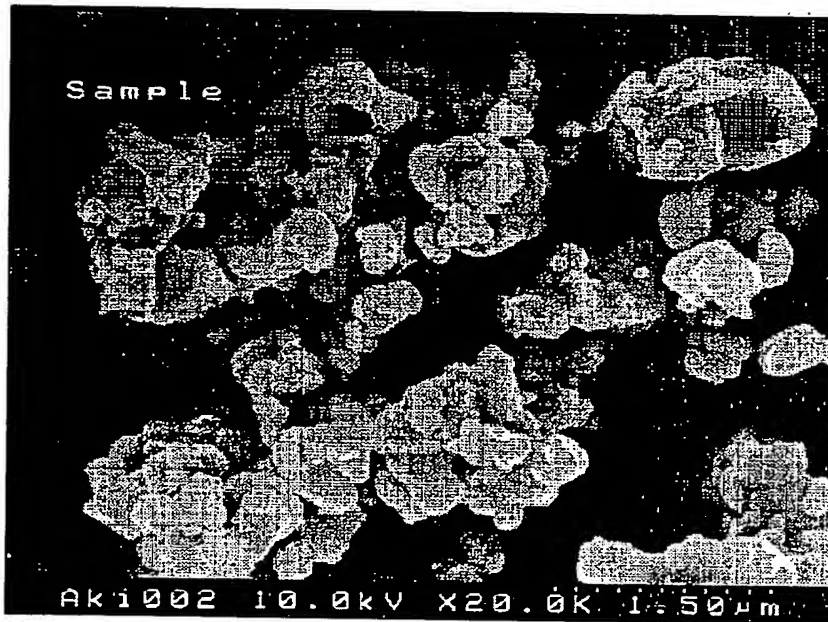
【図4】



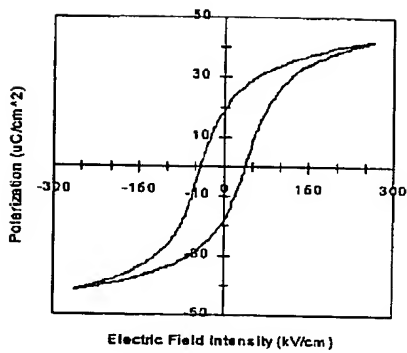
【図5】



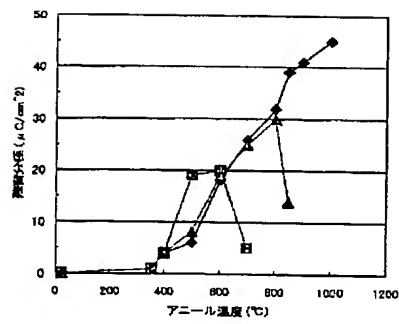
【図3】



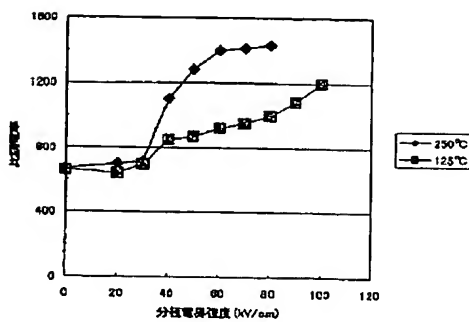
【図6】



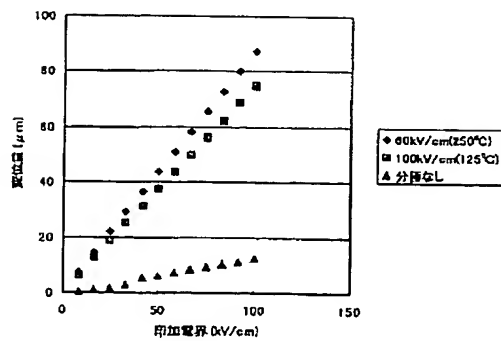
【図7】



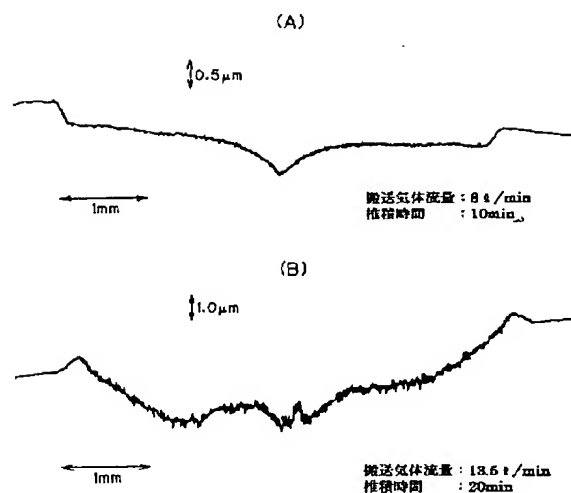
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 明渡 純
茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技
術院機械技術研究所内

(72)発明者 マキシム レベデフ
茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技
術院機械技術研究所内
Fターム(参考) 4K044 AA03 AA06 AA11 AA13 BA12
BA13 BC14 CA23 CA25 CA62

THIS PAGE BLANK (USPTO)